


Spectroscopic determination of soot in the environment

Patent Number: DE19735205
Publication date: 1999-02-25
Inventor(s): VEHRING REINHARD DR ING (DE); SCHWEIGER GUSTAV PROF DR TECHN (DE)
Applicant(s): VEHRING REINHARD DR ING (DE); SCHWEIGER GUSTAV PROF DR TECHN (DE)
Requested Patent:  DE19735205
Application Number: DE19971035205 19970814
Priority Number(s): DE19971035205 19970814
IPC Classification: G01N21/63; G01N21/65; G01N21/49; G01N21/39; G01N1/04; G01N1/22; G01N1/28; B01D39/06; B01D46/42
EC Classification: B01D46/42, B01D39/20D4, G01N21/65
Equivalents:

Abstract

A metal fiber Raman filter and a diode, preferably a wide-band, multimode, i.e. a pump diode, laser are used. Pulsed emission is used to prevent heating of the sample. The wavelength of the laser is to be about 800 nm to limit fluorescence. Normally this kind of laser can be cooled by a Peltier cooler and can be battery driven so that a portable unit can be constructed. In order to prevent the return of stray radiation onto the sample, holographic -, tinted lens -, or interference filters or interference grids are used. Signal quality is improved by amplitude modulation of the laser in combination with lock-in amplification. A CCD array could be used to transform the spectroscopically differentiated radiation into electrical signals. Optical amplifiers could also be used.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 35 205 A 1**

②1 Aktenzeichen:- 197 35 205.7
②2 Anmeldetag: 14. 8. 97
④3 Offenlegungstag: 25. 2. 99

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 01 N 21/63
G 01 N 21/65
G 01 N 21/49
G 01 N 21/39
G 01 N 1/04
G 01 N 1/22
G 01 N 1/28
B 01 D 39/06
B 01 D 46/42

DE 197 35 205 A 1

⑦1 Anmelder:
Schweiger, Gustav, Prof. Dr.techn., 47057 Duisburg,
DE; Vehring, Reinhard, Dr.-Ing., 46509 Xanten, DE

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 44 34 222 C1
DE 44 13 525 A1
DE 42 05 793 A1
DE 42 05 792 A1
DE 41 30 639 A1
DE 41 22 658 A1
DE 39 30 236 A1
DE 37 43 584 A1
DE 36 29 346 A1
DE 25 11 917 A1
DE 24 56 452 A1
DE-OS 22 35 970
DE 91 05 354 U1

GB 15 28 418
GB 13 50 950
US 54 50 193 A
US 50 37 200
US 46 74 878
EP 07 81 990 A1
WO 95 32 408 A1

ROSEN,H., NOVAKOW,T.: Raman scattering and
the characterisation of atmospheric aerosol
particles. In: Nature, Vol.266, 21. April 1977,
S.708-710;
PEZOLET,Michel, et.al.: Thermoelectrically
regulated sample holder for Raman spectroscopy.
In: Rev. Sci. Instrum. 54 (10), Oct. 1983,
S.1364-1367;
HOWARD,J., et.al.: Fluorescence rejection in
Raman spectroscopy using a synchronously
pumped,
cavitydumped dye laser and gated photon
counting.
In: J. Phys. E: Sci. Instrum. 19, 1986, 934-943;
JP 52-96585 A.,In: Patent Abstracts of Japan;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur spektroskopischen Rußmessung

⑤7 Erfindungsgemäß wird ein Aerosol durch eine geeig-
nete Vorrichtung definiert angesaugt, klassiert und an ein
Substrat oder ein Filter transportiert. Rußpartikel sowie
andere feste oder flüssige Substanzen werden dort abge-
schieden. Zur Bestimmung der Rußmenge werden die ab-
geschiedenen Substanzen mit einem Laser, vorzugsweise
einer Laserdioden, bestrahlt und die Streustrahlung der
Substanzen wird spektroskopisch, vorzugsweise raman-
spektroskopisch, analysiert. Dazu werden erfindungsge-
mäß geeignete Spektralfilter oder Spektrographen ver-
wendet. Die spektrale Filterung wird so durchgeführt, daß
rußspezifische Spektrallinien oder Bänder ausgefiltert
und detektiert werden. Erfindungsgemäß wird dazu das
Ramanspektrum ausgewertet. Das Verfahren ist dadurch
gekennzeichnet, daß es die abgeschiedenen Substanzen
identifizieren kann und mit dem rußspezifischen Anteil
der Streustrahlung den Rußanteil der Probe quantifizie-
ren kann. Erfindungsgemäß werden die Gerätekompone-
nten so ausgeführt, daß keine externen Kühlmedien
außer der Umgebungsluft benötigt werden, daß die Ab-
messungen so gering sind, daß ein tragbares Gerät aus-
geführt werden kann, und daß die Leistungsaufnahme so
niedrig ist, daß dabei ein Batteriebetrieb möglich ist.

DE 197 35 205 A 1

Beschreibung

Einleitung

Partikelförmige Luftverunreinigungen in der Atemluft haben schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit. Ein erhebliches gesundheitsgefährdendes Potential haben Rußpartikel, die nahezu ausschließlich durch unvollständige Verbrennungsprozesse entstehen. Sie bestehen zum größten Teil aus elementarem Kohlenstoff mit graphitischer Mikrostruktur /1/ und dienen als Träger für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder deren nitrierte Isomere. Verschiedene Studien haben die kanzerogene Wirkung dieser Substanzen belegt. /2-4/.

Etwa 80% der Rußmasse findet sich in Partikeln, die Durchmesser kleiner als $2,5 \mu\text{m}$ haben und damit lungen-gängig sind. Die geringe Partikelgröße führt zu langen Aufenthaltssauern in der Atmosphäre, wodurch die Anreicherung bei Inversionswetterlagen aber auch die Partikelverfrachtung über große Entfernungen möglich wird. Im kontinentalen Aerosol beträgt die Konzentration des partikelförmigen, elementaren Kohlenstoffs zwischen $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in ländlichen Gebieten bis zu über $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Städten unter Smog-Bedingungen /5,6/. Durch die starke Zunahme des Straßenverkehrs beträgt in Ballungsgebieten der Anteil der Dieselmotoremissionen am partikelförmigen Kohlenstoff mehr als 90% /7/. Wegen der steigende Belastung der Luft durch gesundheitsgefährdende Rußpartikel in Ballungsgebieten sind gesetzgeberische Maßnahmen zum Schutz der Bevölkerung erforderlich. Es ist vorgesehen, einen Grenzwert für Jahresmittelwert der Rußbelastung im Bundesimmissionschutzgesetz (BImSchG) einzuführen. Der Verordnungsentwurf nach § 40(2) BImSchG sieht ein Jahresmittel von $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Richtwert vor.

Zur Überwachung des Grenzwertes werden Meßgeräte benötigt, die unter Immissionsbedingungen die Massenkonzentration des Rußes mit einer Empfindlichkeit von mindestens einem Zehntel des Grenzwertes spezifisch nachweisen können. Derzeit gibt es kein Gerät, das spezifisch den graphitischen Kohlenstoff messen kann. Die bisher eingeführten Verfahren messen entweder die gesamte stark absorbierende Partikelfraktion oder benutzen zur Unterscheidung von elementarem und organischem Kohlenstoff thermische oder chemische Trennverfahren. Damit lassen sich Rußpartikel nicht sicher identifizieren. Selbst die Trennung von organischem und elementarem Kohlenstoff ist derzeit noch mit Schwierigkeiten verbunden.

Erfindungsgemäß wird hier ein spektroskopisches Verfahren beschrieben, daß unter vorzugsweisen Nutzung der substanzspezifischen Ramanstreuung eine schnelle, quantitative Bestimmung des atmosphärischen Rußanteils, speziell des graphitischen Kohlenstoffanteils oder anderer atmosphärischer Schwebestoffe erlaubt und sich für den mobilen Einsatz eignet.

Alternative Rußmeßverfahren

Absorptionsmeßverfahren

Der überwiegende Teil des elementaren partikelförmigen Kohlenstoffs erscheint schwarz, d. h. er hat eine großen spezifischen Absorptionsquerschnitt. Verschiedene Verfahren nutzen diese Eigenschaft zur Messung des Massenanteils des schwarzen Kohlenstoffs.

Aethalometer

Im Aethalometer /8/ wird das Aerosol zunächst auf einem

Filter abgeschieden. Der Gehalt des schwarzen Kohlenstoffs auf dem Filter wird über die Messung des transmittierten Lichts durch das Filter bestimmt. Dabei wird eine unbelegte Stelle des Filters oder ein zweites Filter als Referenz benutzt. Zur Umrechnung des optischen Meßsignals in die Konzentration des schwarzen Kohlenstoffs wird ein empirisch bestimmter Extinktionsquerschnitt für partikelförmigen elementaren Kohlenstoff verwendet.

Das Aethalometer zeichnet sich durch gute Nachweisgrenzen aus. Allerdings wird nicht der Rußanteil sondern der gesamte schwarze Anteil des Schwebstaubs gemessen.

Reflektrometrische Bestimmung der Schwärzung

Im Gegensatz zum Aethalometer wird bei diesen Verfahren nicht die geschwächte Transmission sondern die geschwächte Reflexion eines partikelbeladenen Filters gemessen /9,10/. Der Schwärzungsgrad des Filterflecks wird dann mit Hilfe von Kalibriertabellen in einen Konzentrationswert für den schwarzen Anteil im Schwebstaub umgerechnet. Diese Methode läßt sich kostengünstig in ein Meßgerät umsetzen. Nachteilig ist hier das unspezifische Signal sowie bei einigen Ausführungen die zu geringe Empfindlichkeit der Geräte.

Photoakustische Absorptionsmessung

Bei diesem Verfahren wird ein modulierter oder gepulster Laserstrahl auf ein partikelbelegtes Filter oder direkt durch den Aerosolstrom geleitet /11-14/. Die von den absorbierenden Partikeln aufgenommene Laserleistung führt lokal zur Erwärmung und damit zur Entstehung einer Druckwelle, die mit einem Mikrophon gemessen werden kann. Die photoakustische Absorptionsmessung hat im Vergleich mit den zuvor beschriebenen Methoden den Vorteil, daß sie nur vom dem Absorptionsquerschnitt der Partikel und nicht von den Streueigenschaften der Probe abhängt.

Alle Absorptionsmeßverfahren haben den schwerwiegenden Nachteil, daß sie die Kenntnis des spezifischen Absorptionsquerschnitts (bzw. Extraktionskoeffizienten) von Ruß voraussetzen. Dieser ist jedoch mit Werten von $3,8$ bis $17 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr variabel /15/. Diese Verfahren erfordern daher Kalibrierungen in möglichst kurzen Intervallen.

Photoelektrischer Partikelsensor

Partikel können mit UV-Strahlung zur Emission von Elektronen angeregt werden sofern die Energie der Photonen größer als die Austrittsarbeit der bestrahlten Substanz ist. Die Partikel laden sich durch die Photoionisation auf und erzeugen in einem Aerosolelektrometer einen Strom, der als Maß für die Menge der photoelektrisch aktiven Substanzen dient /16/.

Sowohl reine Graphitpartikel als auch Rußpartikel mit angelagerten PAK's lassen sich durch Photoionisation aufladen. Dabei hängt die photoelektrische Aktivität vom Bedeckungsgrad der Partikel mit PAK's sowie von den vorkommenden PAK-Typen ab /17-19/. Der photoelektrische Aerosolsensor läßt sich zur Rußmessung nur einsetzen, wenn sich die Menge der angelagerten PAK's nicht ändert und das PAK-Profil konstant bleibt. Dies ist bei aus der Atmosphäre entnommenen Rußproben im allgemeinen nicht der Fall. Das Verfahren wurde bisher z. B. zur Untersuchung verschiedener Verbrennungsaerosole eingesetzt /20,21/. Es eignet sich nicht als Basis eines Meßgerätes zur generellen Bestimmung des Rußanteiles der Atmosphäre

Thermochemische Verfahren

Bei den thermochemischen Verfahren wird der Gehalt des elementaren Kohlenstoffs einer Filterprobe bestimmt. Die Kohlenstoffanalyse geschieht durch Verbrennen der Probe unter Sauerstoff und anschließender Detektion des gebildeten Kohlendioxids durch coulometrische Titration oder nichtdispersive Infrarotabsorption /22/. Beim Verbrennen der Filterprobe kann organisch gebundener Kohlenstoff und elementarer Kohlenstoff nicht unterschieden werden. Daher müssen die Filterproben zur Abtrennung des organisch gebundenen Kohlenstoffanteils vorbehandelt werden. Das geschieht entweder durch Thermodesorption organischer Verbindungen /22,23/, durch Flüssigextraktion der extrahierbaren Bestandteile in einem Lösungsmittelgemisch /24,25/ oder durch eine Kombination beider Schritte /26/.

Bei diesen Verfahren kann es zu einer Überbestimmung des elementaren Kohlenstoffs kommen, wenn organische Bestandteile pyrolysiert werden /27/. Zudem ist bei den thermochemischen Verfahren die Trennung zwischen elementarem und organischem Kohlenstoff verfahrensspezifisch und damit uneinheitlich /28/.

Die coulometrische Titration nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs ist das von der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI vorgeschriebene Referenzverfahren /29/. Für flächendeckende Immissionsmessungen ist es aber wegen des hohen Zeit- und Arbeitsaufwands ungeeignet.

Funktionsweise und vorzugsweise Ausführung der spektroskopischen Rußmessung

Die Raman-Aktivität von Rußpartikeln

Bei der Raman-Streuung ändert sich während des Streuprozesses der Energiezustand von Gitter- oder Bindungsschwingungen in Molekülen bzw. Kristallen. Diese Energieänderung führt im gestreuten Licht zu einer Frequenzverschiebung, die für die untersuchte Substanz charakteristisch ist. Das Raman-Signal ist sehr spezifisch, so daß nicht nur die Identifikation verschiedener Substanzen möglich ist sondern auch die Trennung von unterschiedlichen Modifikationen und Aggregatzuständen.

Die Raman-Spektren von anorganischen Kohlenstoffmodifikationen /30–33/ unterscheiden sich stark von denen der organischen Kohlenstoffverbindungen. Darüber hinaus lassen sich auch die verschiedenen Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs wie Diamant, Graphit oder Ruß bestimmen. Fig. 1 zeigt das Raman-Spektrum von Ruß. Es besteht aus zwei breiten Banden, deren Höhenverhältnis ein Maß für die Größe der graphitischen Mikrokristalle im Ruß ist /34–36/.

Im allgemeinen ist das Raman-Signal direkt proportional zur Anzahl der untersuchten Moleküle. Wie bei den zuvor vorgestellten Absorptionsmeßverfahren treten auch bei der Raman-Spektroskopie bei Mikro- oder Nanopartikeln zusätzliche Einflüsse durch die Partikelmorphologie auf, die noch näher untersucht werden müssen /37–39/. Die prinzipielle Eignung der Raman-Spektroskopie zur quantitativen Rußmessung wurde jedoch schon von Rosen et al. belegt /40/. Die Autoren zeigten, daß das Raman-Signal von Rußpartikeln auf Filtern mit dem Aethalometersignal gut korreliert.

Ramanspektroskopie an Ruß wurde bereits in der Literatur beschrieben /30,33,34/. Auch über Raman-Messungen an auf Filtern deponierten Rußpartikeln wurde bereits in der Literatur berichtet /41–43/. Die dort beschriebenen Verfahren eignen sich nicht zum Bau eines transportablen Ruß-

meßgerätes für die Immissionskontrolle. Als Strahlungsquelle wurde dort ein Ar-Ionenlaser verwendet. Dieser Laser benötigt zum Betrieb eine Zwangskühlung, in der Regel eine Wasserkühlung. Er besitzt ein Entladerohr, häufig ein Glasrohr mit einem typischen Länge von 0,5 m oder größer. Das Rohr hat eine Lebensdauer von etwa 3000 h und ist teuer. Die von diesem Laser emittierten Frequenzen verursachen bei Ruß und vielen anderen gleichzeitig in der Atmosphäre auftretenden Substanzen eine starke Fluoreszenz. Erfindungsgemäß wird zur Anregung der Ramanstreuung ein Halbleiterlaser, vorzugsweise ein Diodenlaser mit nachgeschaltetem Frequenzfilter zur Strahlverbesserung eingesetzt. Dieser Laser ist wesentlich billiger, hat viel geringere Abmessungen, erfordert nur geringe elektrische Leistung und kann auch batteriegespeist werden. Er benötigt keine externe Wasserkühlung und hat eine größere Lebensdauer als der Ar-Ionenlaser. Vorzugsweise wird ein Laser verwendet, dessen Wellenlänge so gewählt wird, daß nur geringe oder vernachlässigter Fluoreszenz angeregt wird, zur spektralen Zerlegung aber keine beweglichen Teile notwendig sind.

Erfindungsgemäß wird zur Spektralzerlegung ein Spektrograph mit vorgeschaltetem Rejection-Filter (holographisches Filter) verwendet oder Filtergläser bzw. Interferenzfilter. Anders als bei den bisher beschriebenen Verfahren wird erfindungsgemäß bei der spektralen Zerlegung kein bewegliches Bauteil (wie zum Beispiel bei der Fouriertransformationsspektroskopie oder dem Einsatz von Monochromatoren) benötigt.

Zur Umwandlung des optischen Signals in entsprechende elektrische werden erfindungsgemäß vorzugsweise Halbleiterzellen oder -felderdetektoren eingesetzt, die eine gleichzeitige Messung eines großen Spektralbereiches erlauben. In der Literatur wurde bisher der Einsatz solcher Detektoren bisher zur Rußmessung nicht beschrieben. Dadurch werden die Meßzeiten gegenüber der bisher bekannten Vorgangsweise aber stark verkürzt, was für den Einsatz der Methode in einem transportablen Gerät sehr wichtig ist.

Aufbau des Geräts (siehe Fig. 2)

Beleuchtungsmodul

Das Beleuchtungsmodul stellt die zur Anregung der Raman-Streuung erforderliche Strahlung zur Verfügung. Die Strahlungsquelle ist vorzugsweise eine Laserdiode (LD), die im nahen Infrarot, bei einer Wellenlänge von 808 nm emittiert. Dieser Lasertyp wurde wegen seiner vergleichsweise großen spektralen Bandbreite von 2 nm (FWHM) bisher nicht in der Raman-Spektroskopie eingesetzt. Bei der Rußmessung ist aber eine schmalere Bandbreite nicht erforderlich, so daß hier die Vorteile dieses Lasers, nämlich hohe Ausgangsleistung, kleine Abmessungen, niedriger Preis und große Robustheit, ausgenutzt werden können. Zu diesen Laser gehört eine Ansteuerelektronik, die die Ausgangsleistung regelt, eine Amplitudenmodulation ermöglicht und die Emissionswellenlänge über eine Temperaturregelung konstant hält. Die Verlustleistung wird über einen Peltierkuhler abgeführt. Hilfsmedien, wie z. B. Kuhwasser, werden nicht benötigt, die Leistungsaufnahme ist gering.

Laserdioden emittieren Strahlung in einen großen Öffnungswinkel. Die hier vorzugsweise verwendete Laserdiode ist ein Linienemitter, wodurch zudem noch eine starke Strahlungssymmetrie entsteht. Daher ist zunächst eine Kollimationsoptik (L1) erforderlich, die den Laserstrahl unter Einhaltung des gewünschten Verhältnisses von Strahlbreite zu Strahlhöhe parallelisiert. Wegen des großen offnungswinkels der Laserdiode muß die Kollimationsoptik eine große numerische Apertur haben. Diese Optik wird vorzugs-

weise durch die Kombination eines Achromaten mit einer Meniskuslinse realisiert.

Eine weitere Funktion des Beleuchtungsmoduls ist die spektrale Strahlsäuberung. Die Laserdiode emittiert neben der eigentlichen Laserlinie noch eine schwächere breitbandige Strahlung. Diese Strahlung muß geblockt werden, weil sie andernfalls nach Reflexion an der Probe in das Detektionsmodul gelangt und dort das Raman-Signal überlagert. Für die Strahlsäuberung wird vorzugsweise die spektrale Trennung durch Beugung an einem Gitter verwendet. Dabei wird der parallele Strahlengang des Lasers auf ein Gitter mit hoher Strichzahl gelenkt, wodurch eine ausreichende lineare Dispersion auch bei kleiner Bauform des Moduls erzielt werden kann. Die Strahlung der ersten Beugungsordnung wird von dem Konkavspiegel M1 auf den Austrittsspalt des Beleuchtungsmoduls fokussiert. Die Weite des Austrittsspalts wird so gewählt, daß nur Strahlung im spektralen Bereich der Laserlinie passieren kann. Erfindungsgemäß werden Glasoptiken nach der spektralen Aufspaltung am Gitter nicht mehr verwendet, weil sie bei Bestrahlung durch den Laser parasitäre Raman-Streuung und Fluoreszenz erzeugen und damit die Qualität der Meßergebnisse beeinträchtigen.

Probennahmeeinheit

Die Probenahmeeinheit ist so ausgelegt, das sie den entsprechenden Meßaufgaben angepaßt werden kann. Für die Rußmessung wird z. B. ein Vorabscheider für grobe Partikel (Durchmesser > 2.5 µ) eingesetzt, da verkehrsbedingter Ruß vorwiegend im Feinstaub zu finden ist.

In der Probenahmeeinheit wird mit einer geregelten Vakuumpumpe die Außenluft durch einen entsprechenden Vorabscheider durch ein Feinfilter gezogen oder auf ein Substrat transportiert. Die gewünschte Partikelfraktion (Feinstaub etc.) scheidet sich im Filter oder auf dem Substrat ab. Das Filter (Substrat) befindet sich auf einer Siebplatte, die zur Regelung und Erhöhung der Wärmeabfuhr vorzugsweise durch ein Peltierelement gekühlt wird.

Der Laserstrahl wird mit dem Konkavspiegel M2 auf das Filter fokussiert, wobei ein Laserfokus mit einer Höhe von ca. 1 cm und einer Breite von ca. 500 µm gebildet wird. Das Filter wird stark gegen die einfallende Laserstrahlung geneigt, zum einen, um den größten Teil der reflektierten Strahlung entgegen die Detektionsrichtung zu richten und zum anderen, um die beleuchtete Fläche auf dem Filter zu vergrößern, wodurch die thermische Belastung der Rußpartikel verringert wird.

Das Streulicht aus dem Untersuchungsvolumen wird mit dem Konkavspiegel M3 gesammelt und je nach Gerätevariante entweder auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen fokussiert oder parallel in eine Filteroptik geleitet.

Nach einer definierten, einstellbaren Probenahmezeit, wird dann das Filter automatisch gewechselt, um einen quasi-kontinuierlichen Meßbetrieb zu ermöglichen.

Spektrale Trennung und Detektion

Die spektrale Aufspaltung des Streulichts aus dem Untersuchungsvolumen wird auf zwei unterschiedliche Arten realisiert:

Für die Rußmessung wird vorzugsweise ein Filtermodul eingesetzt. Der Spiegel M3 parallelisiert das Streulicht und lenkt es auf das Filter F2, das die elastisch gestreute Strahlung mit der Laserwellenlänge blockt und die Raman-Streuung durchläßt. Die Strahlung, die das Filter F2 passiert, wird an einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Der eine Teilstrahl liefert das Rußsignal, daß mit einem Bandpaßfilter aus dem Spektrum selektiert wird. Im anderen Teil-

strahl wird ein Teil des Spektrums vermessen, der als Referenz dienen kann, vorzugsweise die Raman-Linie des Stickstoffs. Damit werden Schwankungen in der Laserleistung oder die Verschmutzung der Optiken korrigiert. Die beiden Teilstrahlen werden auf die Sensoren S1 und S2 fokussiert. Als Detektoren werden InGaAs-Sensoren oder Photomultiplier eingesetzt. Falls erforderlich, wird zur Steigerung der Empfindlichkeit der Anordnung die Laserdiode moduliert betrieben und die Signalverstärkung mit der Lock-in-Verstärkertechnik durchgeführt. Damit werden zeitlich konstante Signale ausgefiltert, die durch thermische Emissionen oder Hintergrundstrahlung der Komponenten entstehen.

Eine Variante des Geräts dient neben der Rußmessung zur Messung zusätzlicher Staubinhaltsstoffe. Bei dieser Variante wird das Streulicht aus dem Untersuchungsvolumen durch den Spiegel M3 auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen gelenkt. Die Abtrennung der elastisch gestreuten Laseremission geschieht in einer separaten, vorgeschalteten Filterstufe, die aus einem Linsenpaar (L2, L3) und einem holographischen Raman-Filter (F2) besteht. Das Raman-Filter benötigt parallel einfallendes Licht. Daher parallelisiert die Linse L2 das Strahlenbündel und die Linse L2 bildet den gefilterten Anteil auf einen weiteren Spalt ab. Der eigentliche Spektrograph schließt sich an die Filterstufe an und besteht aus einem Konkavspiegel (M4) und einem Konkavgitter (G2). Der Spektrograph wird ohne bewegliche Teile aufgebaut. Der detektierbare spektrale Ausschnitt wird so gewählt, daß typische Raman-Linien für die häufigsten Aerosoltypen, nämlich Silikate, Nitrate und Sulfate, graphitischer Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffe gleichzeitig abgedeckt werden. Als Detektor soll vorzugsweise ein CCD-Zeilendetektor eingesetzt werden.

Literaturverzeichnis

1. E. D. Goldberg, Black carbon in the environment: Properties and distribution. John Wiley & Sons, New York, 1985.
2. H.-E. Wichmann, I. Bröske-Hohlfeld, Epidemiologische Befunde zum Krebsrisiko durch Dieselmotorabgase. VDI Berichte 888, 171-209, 1991.
3. F. Pott, Dieselmotorabgas - Tierexperimentelle Ergebnisse zur Risikoabschätzung. VDI Berichte 888, 211-244, 1991.
4. R. C. Cuddihy, W. C. Griffith, R. O. McClellan, Health risks from light-duty diesel vehicles. Environ. Sci. Technol. 18, 14-21, 1984.
5. J. Heintzenberg, P. Winkler, Elemental carbon in the urban aerosol: Results of a seventeen months study in Hamburg, Federal Republic of Germany. Sci. Total Environ. 36, 27-38, 1984.
6. H. Horvath, I. Kreiner, C. Norek, O. Preining, Diesel emissions in Vienna, Atmos. Environ. 22, 1255-1269, 1988.
7. R. S. Hamilton, T. A. Mansfield, Airborne particulate elemental carbon: Its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling. Atmos. Environ. 25A, 715-723, 1991.
8. A. D. A. Hansen, H. Rosen, T. Novakov, The aetalmeter - an instrument for the realtime measurement of optical absorption by aerosolparticles. Sci. Total Environ. 36, 191-196, 1984.
9. A. Gagel, Gleichzeitige Ruß- und Schwebstaub-Immisionsmessung mit einem automatisierten Kombinationsmeßgerät, VDI-Berichte 1257, 631-644, 1996.
10. R. G. Delumyea, L.-C. Chu, E. S. Macias, Determination of elemental carbon component of soot in ambient aerosol samples. Atmos. Environ. 14, 647-652,

- 1980.
11. C. W. Bruce, R. G. Pinnick, In situ measurements of aerosol absorption with resonant CW laserspectrophone. *Appl. Opt.* 16, 1762–1765, 1977.
 12. R. W. Terhune, J. E. Anderson, Spectrophone measurements of the absorption of visible light by aerosols in the atmosphere. *Opt. Lett.* 1, 70–72, 1977.
 13. K. M. Adams, L. I. Davis, S. M. Japar, W. R. Pier-son, Realtime in situ measurements of atmospheric optical absorption in the visible via photoacoustic spectroscopy-II. Validation foratmospheric elemental carbon aerosol. *Atmos. Environ.* 23, 693–700, 1989.
 14. A. Petzold, R. Nießner, Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring, *Appl. Phys. B* 63, 191–197, 1996.
 15. H. Horvath, Aimospheric hght absorption a review. *Atmos. Environ.* 27A, 293–317, 1993.
 16. H. Burtscher, L. Scherrer, H. C. Siegmann, A. Schmitt-Ott, B. Federer, Probing aerosols by photoelectric charging. *J. Appl. Phys.* 53, 3787–3791, 1982.
 17. H. Burtscher, A. Reis, A. Schmitt-Ott, Particle charge in combustion aerosols. *J. Aerosol Sci.* 17, 47–51, 1986.
 18. R. Nießner, The chemical response of the photoelectric aerosol sensor (PAS) to different aerosol systems. *J. Aerosol Sci.* 17, 705–714, 1986.
 19. R. Nießner, P. Wilbring, Ultrafine particles as frace catchers for polycyclic aromatic hydrocarbons: the photoelectric aerosol sensor as a toolfor in situ sorption and desoiption studies. *Anal. Chem.* 61, 708–714, 1989.
 20. S. R. McDow, W. Oiger, H. Burtscher, A. Schmitt-Ott, Polycyclic aromatic hydrocarbons and combustion aerosol photoemission. *Atmos. Envir.* 24A, 2911–2916, 1990.
 21. R. Nießner, G. Walendzik, Die photoelectric aerosol sensor as a fast-responding and sensitive detection systemfor cigarette smoke analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 333, 129–133, 1989.
 22. T. Novakov, Soot in the atmosphere. In: *Particulate carbon, atmospheric life cycle.* (Ed.: G. T. Wolff, R. L. Klimisch), Plenum Press, New York, 1982.
 23. J. J. Huntzicker, R. L. Johnson, J. J. Shah, R. A. Cary, Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method. In: *Particulate carbon, atmospheric life cycle.* (Ed.: G. T. Wolff, R. L. Klimisch), Plenum Press, New York, 1982.
 24. B. R. Appel, P. Colodny, J. J. Wesolowski, Analysis of carbonaceous materials in Southern California atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 10, 359–363, 1976.
 25. G. Elbers, S. Muratyan, Problematik verkehrsbezogener Außenluftmessungen von Partikeln (Dieselruß). *VDI Berichte* 888, 143–170, 1991.
 26. A. Petzold, R. Nießner, Coulomefrische Messung der Rußbelastung in der Außenluft-Verfahrensentwicklung und Anwendung an Meßstellen unterschiedlicher Belastung. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 56, 173–177, 1996.
 27. S. H. Cadle, P. J. Groblicki, An evaluation of methodsfor the determination of organic and elemental carbon in particulate samples. In: *Particulate carbon, atmospheric life cycle.* (Ed.: G. T. Wolff, R. L. Klimisch), Plenum Press, New York, 1982.
 28. A. Petzold, R. Nießner, Rußmessungen in der Außenluft Vergleich verschiedener Methoden. *VDI Berichte* 1059, 303–324, 1993.
 29. VDI 2465, Blatt 1, Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Extraktion und Diernodesorption des organischen Kohlenstoffs.
 30. F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* 53, 1126–1130, 1970.
 31. M. Yoshikawa, G. Katagin, H. Ishida, A. Ishitani, Raman specfra of diamondhke amorphous carbon films. *Solid State Commun.* 66, 177–180, 1988.
 32. S. Prawer, F. Ninio, I. Blanchonette, Raman spectroscopic investigation of ion-beamirradiated glassy carbon. *J. Appl. Phys.* 68, 2361–2366, 1990.
 33. R. Salzer, U. Roland, H. Drummer, L. Sümichen, A. Kolitsch, D. Drescher, Charakterisierung dünner Kohlenstoffschichten durch Ramanspektroskopie. *Z. Phys. Chem.* 191 1–13, 1995.
 34. T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* 33, 1561–1565, 1995.
 35. M. A. Tamor, W. C. Vassell, Raman fingerprinting of amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* 76, 3823–3830, 1994.
 36. P. Lespade, R. Al-Jishi, M. S. Dresselhaus, Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon* 20, 427–431, 1982.
 37. G. Schweiger, Raman scattering on single aerosol-particles and on flowing aerosols: a review. *J. Aerosol Sci.* 21, 483–509, 1990.
 38. G. Schweiger, Raman scattering on microparticles: size dependence. *J. Opt. Soc. Am. B* 8, 1770–1778, 1991.
 39. G. Schweiger, Optische Konzenfrations- und Temperaturmessung in Aerosolen und Sprays. *Chem.-Ing.Tech.* 64, 41–47, 1992.
 40. H. Rosen, A. D. A. Hansen, R. L. Dodd, L. A. Gundel, T. Novakov, Graphitic carbon in urban environments and the arctic. In: *Particulate carbon, atmospheric life cycle.* (Ed.: G. T. Wolff R. L. Klimisch), Plenum Press, New York, 1982.
 41. H. Rosen, A. D. A. Hansen, L. Gundel, T. Novakov, Identification of the optically absorbing component in urban aerosols. *Appl. Opt.* 17, 3859–3862, 1978.
 42. H. Rosen, T. Novakov, Identification of primary particulate carbon and sulfate species by Raman spectroscopy. *Atmos. Environ.* 12, 923–927, 1978.
 43. H. Rosen, T. Novakov, Raman scattering and the characterisation of atmospheric aerosol particles. *Nature* 266, 708–710, 1977.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Rußanteiles in Gasen, vorzugsweise in Umgebungsluft, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gas durch Filter oder an Substrate gesaugt wird und die dort abgelagerte Rußmenge dadurch bestimmt wird, daß diese mit einem Laser beleuchtet und das Streulicht spektroskopisch, vorzugsweise ramanspektroskopisch, analysiert und die dem Ruß zuzuordnenden Spektrallinien ausgefiltert und deren Intensität bestimmt und daraus die abgeschiedene Rußmenge oder die Menge anderer auf dem Filter abgeschiedener Substanzen oder die Rußmenge und die Menge anderer Substanzen bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ramaninaktive Filter oder Substrate, vorzugsweise Metallfaserfilter, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beleuchtung des Rußes ein Laser mit

einer Wellenlänge gewählt wird, bei der die vom Filter oder Substrat und/oder von dem auf dem Filter oder dem Substrat abgelagerten Filtrats verursachte Fluoreszenzstrahlung gering ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lichtquelle ein Halbleiterlaser, vorzugsweise ein Diodenlaser eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Lichtquelle ein breitbandiger Multimode-Diodenlaser, vorzugsweise eine Pumpdiode, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlänge des Lasers so gewählt wird, vorzugsweise um 800 nm, daß die Anregung von Fluoreszenz des auf dem Filter oder dem Substrat abgeschiedenen Rußes oder sonstigen Materials oder das des Filters oder des Substrats gering, das Ramanspektrum aber ohne bewegliche Teile in den frequenzselektiven Komponenten, zum Beispiel ohne fourrierspektroskopische Techniken, aufgenommen werden kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausfilterung des Streulichtes mit der gleichen Wellenlänge wie die des verwendeten Lasers (elastisch am Ruß und dem Filtermaterial gestreutes Licht), sowie des Streulichtes mit vom Laser nur wenig verschiedenen Wellenlängen ein Rejection-Filter bzw. holographisches Filter eingesetzt wird. Dieses Filter dient als Vorfilter.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur spektralen Ausfilterung des auf den Ruß zurückzuführenden Streulichtes oder Teile davon, erfindungsgemäß vorzugsweise des Ramanstreulichtes, Filtergläser (Farbgläser) verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur spektralen Ausfilterung des auf den Ruß zurückzuführenden Streulichtes oder Teile davon, erfindungsgemäß vorzugsweise des Ramanstreulichtes bzw. Teile davon, Interferenzfilter verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur spektralen Ausfilterung des auf den Ruß zurückzuführenden Streulichtes oder Teile davon, erfindungsgemäß vorzugsweise des Ramanstreulichtes bzw. Teile davon, Interferenzgitter verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nicht, oder nicht nur die Ramanlinien bzw. Bänder des Rußes bzw. Teile davon sondern auch anderer auf dem Filter abgelagerter Substanzen entsprechend den Ansprüchen 6 bis 8 ausgefiltert werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Signalqualität durch Amplitudenmodulation des Lasers in Kombination mit Lock-in-Verstärkung des Signals erhöht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umwandlung des spektroskopisch zerlegten Streulichtes in ein elektrisches Signal ein oder mehrere Halbleiterdetektoren, vorzugsweise ein CCD Array oder eine CCD-Zeile, verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umwandlung des spektroskopisch zerlegten Streulichtes in ein elektrisches Signal vorzugsweise ein Diodenarray oder eine Diodenzeile verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Umwandlung des spektroskopisch zerlegten Streulichtes in ein elektrisches Signal ein optischer Verstärker, vorzugsweise ein Bildverstärker, eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch ge-

kennzeichnet, daß ein oder mehrere Detektoren verwendet werden, die die gleichzeitige Umwandlung eines größeren Wellenlängenbereiches in entsprechende elektrische Signale ermöglichen.

17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vermeidung unzulässiger Erwärmung des abgelagerten Rußes oder sonstigen Materials ein gepulster Laser verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vermeidung unzulässiger Erwärmung des abgelagerten Rußes oder sonstigen Materials Filter oder Substrat und der Laserstrahl relativ zueinander bewegt werden, so daß die abgelagerten Materialien nicht während der ganzen Analysezeit beleuchtet werden.

19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vermeidung unzulässiger Erwärmung des abgelagerten Rußes oder sonstigen Materials das Filter oder das Substrat und das darauf abgelagerte Material gekühlt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kühlung Luft verwendet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kühlung eine Kühlflüssigkeit verwendet wird.

22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kühlung eine Peltierkühlung verwendet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

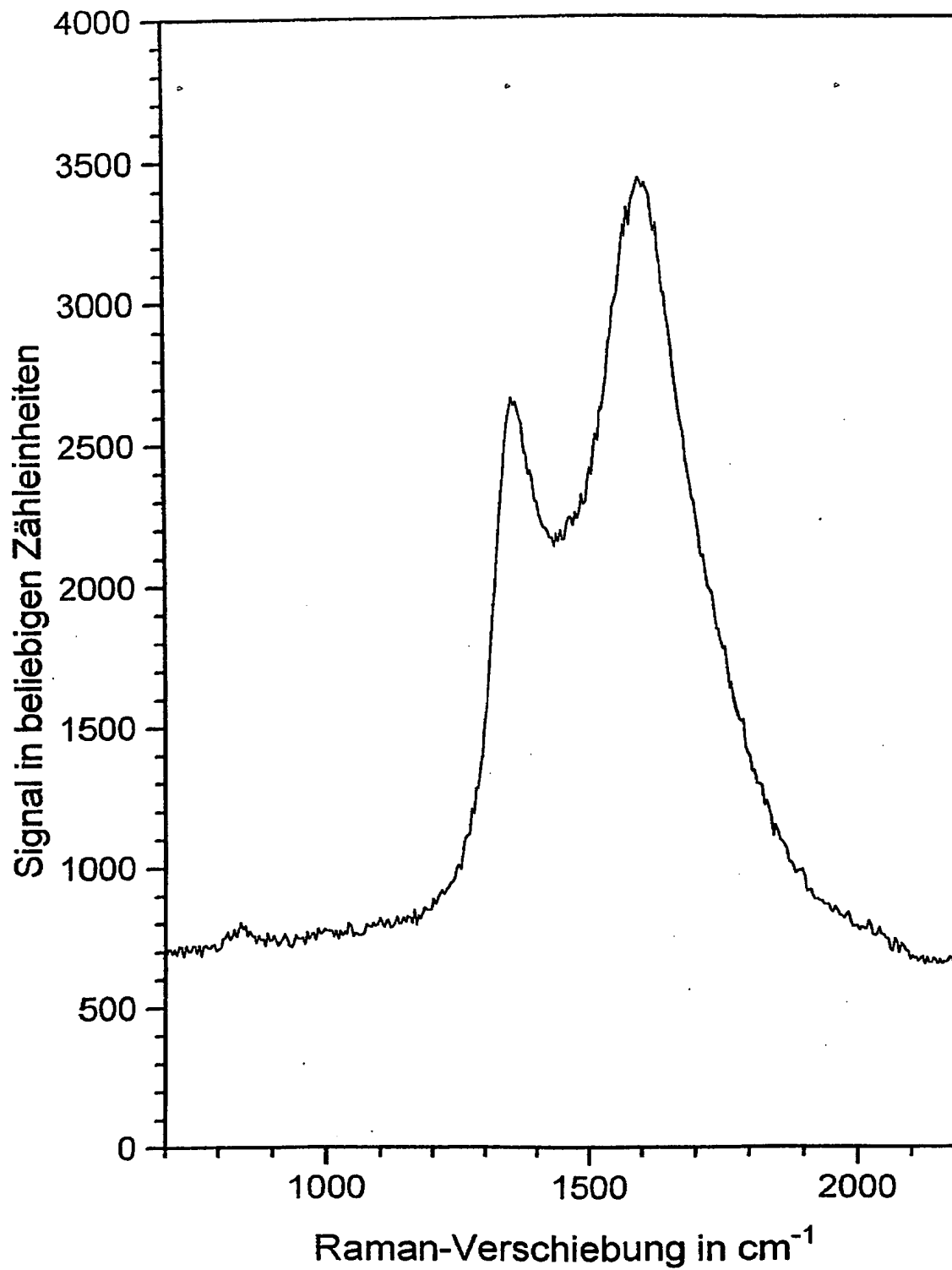


Fig. 1

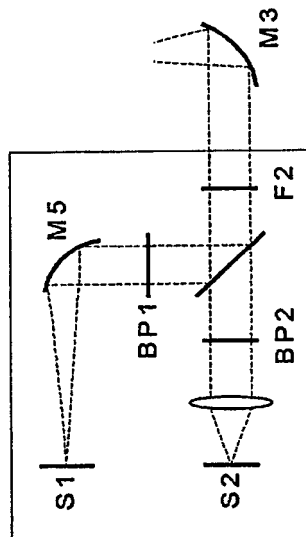
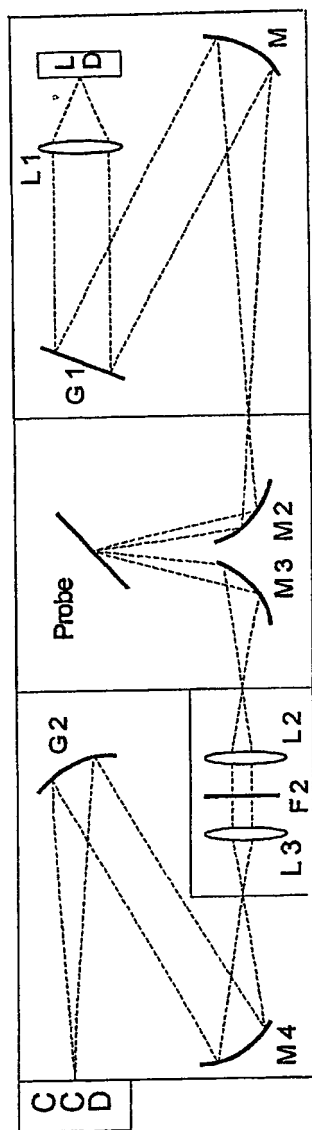


Fig. 2